

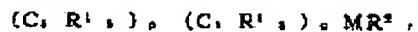
PRODUCTION OF ETHYLENIC COPOLYMER

Patent number: JP7188336
Publication date: 1995-07-25
Inventor: SUGA SADANORI; others: 03
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
 - international: C08F10/02; C08F4/64
 - european:
Application number: JP19930333234 19931227
Priority number(s):

Abstract of JP7188336

PURPOSE: To economically and advantageously obtain an ethylenic copolymer excellent in melt tension, having a narrow distribution of composition and useful as a blow molding, etc., by copolymerizing ethylene with an alpha-olefin using a specific catalyst.

CONSTITUTION: The method for producing this copolymer is to copolymerize ethylene with a 4-20C alpha-olefin by using a catalyst composed of a product prepared by bringing (A) a compound expressed by formula I ($(C_5R^{<1>}_5)$ is cyclopentadienyl, etc.; $R^{<1>}$ is H, a halogen, etc.; M is a group IV to VI metal of the long-form Periodic Table; (p), (q) and (r) each is $(p)>=1$; $(q)>=0$, $(r)>=0$ and $[(p)+(q)+(r)]$ is the valence of M) or formula II ($R^{<3>}$ is a neutral ligand of M; $R^{<4>}$ is a counter anion of M ion; (s), (u), (t), (x) and (y) each is $(s)>=0$; $(u)>=1$; $[(t)-(x)]$ is the valence of M; (u)X(Y) is (x)) into contact with (B) a clay (mineral), etc., and (C) an organoaluminum compound. The resultant ethylenic copolymer has a relationship between the melt tension(MT) and the melt index(MI) satisfying formula III, and 2-5 of the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight.



$$\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$$

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188336

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 10/02
4/64

識別記号 M J F
M F G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平5-333234

(22)出願日 平成5年(1993)12月27日

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 菅 穎徳
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
(72)発明者 上原 弓人
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
(72)発明者 楢戸 信夫
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

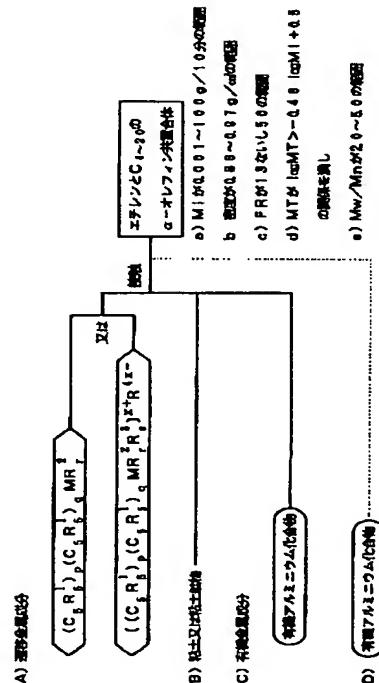
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン系共重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 [A] 特定の式で表されるメタロセン化合物、[B] 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物及び[C] 有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物と必要に応じて[D] 有機アルミニウムからなる触媒の存在下、エチレンと炭素数4以上で20以下の α -オレフィンとを共重合し、190°CにおけるM_I、FR及びMT並びに密度及びM_w/M_nが各々特定の範囲を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

【効果】 本発明によれば、溶融張力に優れ、且つ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利に製造できる。



1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 下記一般式〔1〕もしくは〔2〕

$$(C_5 R^{1 \sim 5})_p (C_5 R^{1 \sim 5})_q MR^{2 \sim r} \quad [1]$$

または

$$[(C_5 R^{1 \sim 5})_p (C_5 R^{1 \sim 5})_q MR^{2 \sim r} R^{3 \sim s}] \times u R^{4 \sim y} \quad [2]$$

(但し、〔1〕、〔2〕式中、各 $(C_5 R^{1 \sim 5})$ は同一でも異なっていてもよいシクロペンタジエニル基または置換基を有するシクロペンタジエニル基であり、各 R^1 は同一または異なっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、2個の R^1 がシクロペンタジエニル環の隣接する2個の炭素原子に存在する場合には互いに結合して $C_4 \sim C_6$ 環を形成してもよく、 R^2 は同一または異なるっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 $SO_1 R^5$ 基、 NR^6 基または $PO_n R^{7 \sim 3}$ 基であり、ここで R^5 、 R^6 、 R^7 は水素、ハロゲン、珪素含有基またはハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基であり、 t は0、1、2または3であり、 m は0、1、2または3であり、 n は0、1、2または3であり、また、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u 、 x 、 y は次式を満す整数である。

【数1】 $p \geq 1$, $q \geq 0$, $r \geq 0$, $s \geq 0$, $u \geq 1$
 式〔1〕の場合は $p + q + r = t$ 、式〔2〕の場合は $p + q + r = t - x$ 、 $x = u \times y$ であり、 t は金属Mの価数である。Mは長周期表の第4、5、6族の金属であり、 R^3 はMに配位する中性の配位子であり、 $R^{4 \sim y}$ は上記金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す)

〔B〕粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物及び〔C〕有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物

と、必要に応じて

〔D〕有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数が4以上で20以下の α -オレフィンとを共重合し、

a) 190°Cにおける2.16kg荷重のメルトイデックス(MI)が0.001g/10分ないし100g/10分の範囲にあり、

b) 密度が0.86~0.97g/cm³の範囲にあり、

c) 190°Cにおける10.2kgおよび1.02kg荷重の条件における流出量比(FR)が13ないし50の範囲にあり、

d) 190°Cにおける溶融張力(MT)とMIの関係が $\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$ の関係を満たし、

e) GPCで測定した M_w/M_n が2ないし5の範囲の

で表される1種以上のメタロセン化合物

【化1】

[1]

【化2】

[2]

関係を満すエチレン系共重合体を得ることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエチレン系共重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、溶融張力に優れ且つ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利な条件で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】エチレンと α -オレフィンとを触媒の存在下に共重合してエチレン系共重合体を製造するにあたり、触媒として

(1) 遷移金属成分にメタロセン化合物を用い、(2) 有機金属成分にアルミノキサンを用いる方法が特開昭5

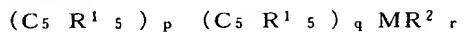
20 8-19309号公報に提案されている。この触媒を用いた重合方法は、従来のチーグラー・ナッタ触媒を用いる方法と比較して、遷移金属あたりの重合活性が非常に高く、また分子量分布の狭い重合体が得られる。しかしながら、上記触媒は高価なアルミノキサンを多量に使用する事およびアルミニウムあたりの重合活性が低く、生成した重合体から触媒残渣を除去する必要があり、経済的に非常に不利な製造方法であった。さらに同法で得られた重合体を種々の成形方法により成形する場合、分子量分布が狭く、溶融張力が低い等の理由により成形しにくいという問題があった。具体的には例えば、中空成形に用いた場合、ドローダウンが発生し、成形品の肉厚が不均一であったり、場合によっては吹きやぶれるといった問題が生じる。

【0003】またインフレーションフィルムを高速で成形する場合、バブルのちぎれあるいはゆれが生じる。さらにもダイ成形では肌荒れが発生しやすく、またネックインが起りやすいといった問題があった。一方、近年、上記成形性の改良を目的としたオレフィンの重合方法が種々提案されている。たとえば特開平4-213306

40 号公報では(1)遷移金属成分にシクロペンタジエニル骨格を有する少くとも2つの基が炭素および/またはケイ素含有基により架橋された構造を持つ化合物を配位子とする遷移金属化合物を用い、(2)有機金属成分としてアルミノキサンを必須とする触媒系を用いたエチレンと α -オレフィンとの重合方法が提案されている。しかしながら上記製造方法により得られる共重合体は比較的組成分布が狭く、上述の成形上の問題点に関し一定の改良効果が得られるものの、高価な遷移金属化合物あるいはアルミノキサンを使用する為、経済的な面では必ずしも優れた製造方法であるとは言えなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、経済的に安価な法により、成形性に優れ、組成分布の狭いエチレン系共重合体の製造方法を鋭意検討した結果、特定のメタロセン化合物と粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物および有機アルミニウム化合物を必須触媒成分とし、エチレンと炭素数4ないし20の α -オレフィンとを共重合させることによ



または

【0007】



【0008】(但し、[1]、[2]式中、各 $(C_5 R^{1-5})$ は同一でも異なっていてもよいシクロペンタジエニル基または置換基を有するシクロペンタジエニル基であり、各 R^1 は同一または異なっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基またはアリールオキシ基であり、2個の R^1 がシクロペンタジエニル環の隣接する2個の炭素原子に存在する場合には互いに結合して $C_4 \sim C_6$ 環を形成してもよく、 R^2 は同一または異なっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 $SO_1 R^5$ 基、 NR^6 基または $PO_n R^7$ 基であり、ここで R^5 、 R^6 、 R^7 は水素、ハロゲン、珪素含有基またはハロゲン置換基を有してもよい炭素数が1ないし20の炭化水素基であり、1は0、1、2または3であり、mは0、1、2または3であり、nは0、1、2または3であり、また、p、q、r、s、t、u、x、yは次式を満す整数である。

【0009】

【数2】 $p \geq 1$, $q \geq 0$, $r \geq 0$, $s \geq 0$, $u \geq 1$
式[1]の場合は $p + q + r = t$ 、式[2]の場合は $p + q + r = t - x$ 、 $x = u \times y$ であり、tは金属Mの価数である。Mは長周期表の第4、5、6族の金属であり、 R^3 はMに配位する中性の配位子であり、 $R^4 y$ は上記金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す)

【0010】[B] 粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物
及び[C] 有機アルミニウム化合物とを接触して得られる生成物
と、必要に応じて

【0011】[D] 有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下、エチレンと炭素数が4以上で20以下の α -オレフィンとを共重合し、
a) 190°Cにおける2.16kg荷重のメルトイインデックス(MI)が0.001g/10分ないし100g/10分の範囲にあり、

り、溶融張力に優れ、且つ組成分布の狭いエチレン系共重合体が得られることを見い出し本発明に到達した。

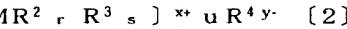
【0005】すなわち、本発明は[A] 下記一般式
[1] もしくは[2]で表される1種以上のメタロセン化合物

【0006】

【化3】



【化4】



b) 密度が0.86~0.97g/cm³の範囲にあり、

c) 190°Cにおける10.2kgおよび1.02kg荷重の条件における流出量比(FR)が13ないし50の範囲にあり、

d) 190°Cにおける溶融張力(MT)とMIの関係が $\log MT > -0.461 \log MI + 0.5$ の関係を満たし、

e) GPCで測定したMw/Mnが2ないし5の範囲の関係を満すエチレン系共重合体を得ることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法に関する。

【0012】以下、本発明のエチレン系共重合体の製造方法について詳細に説明する。本発明により製造されるエチレン系共重合体は、エチレンと炭素数4ないし20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数4ないし20の α -オレフィンとしてはブテンー1、ペ

ンテンー1、3-メチルブテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテンー1、3-メチルペンテンー1、オク

テンー1、デセンー1、テトラデセンー1、ヘキサデセンー1、オクタデセンー1、エイコセンー1などが使用される。更にビニルシクロヘキサンあるいはスチレンおよびその誘導体などのビニル化合物も使用することができる。また必要に応じてエチレンと α -オレフィンおよび少量の非共役ポリエンの3元ランダム共重合体であってよい。このようにして共重合されたエチレン系共重合体の密度は0.86g/cm³ないし0.97g/cm³、好ましくは0.87g/cm³ないし0.94g/cm³である。なお密度はメルトイインデックス測定時に得られるストランドを100°Cで1時間熱処理し、室温で1時間放冷した後に密度勾配管法で測定した。

【0013】このようなエチレン系共重合体はエチレン単位を55.0ないし99.9重量%、好ましくは65ないし98重量%含有し、炭素数4ないし20の α -オレフィン単位を0.01ないし45重量%、好ましくは2ないし35重量%含有する。次にエチレン系共重合体のメルトイインデックス(MI)は0.001ないし100g/10分、好ましくは0.01ないし50g/10分の範囲である。MIが0.001未満では成形がしに

くく好ましくない。またMIが100以上では機械的強度が劣る。なお、MIはASTMD1238に準拠し、190°C、2.16kg荷重で測定した。本発明によつて製造されるエチレン系共重合体を、前述のMI測定と同一の装置を用い、190°Cにおいて10.2kg荷重および1.02kg荷重の条件下で測定した流出量比(FR)、即ち

【0014】

【数3】

10. 2 kg荷重時の流出量

$= FR$

1. 02 kg荷重時の流出量

が13ないし50、好ましくは14ないし45の範囲である。FRが13未満の場合には押出性、耐ドローダウン性、バブル安定性、均一延伸性等の成形性が劣り好ましくない。

【0015】さらに本発明により製造されるエチレン系共重合体は溶融張力(MT)とMIの関係が

$\log MT > -0.46 \log MI + 0.5$

好ましくは $\log MT > -0.46 \log MI + 0.65$

で表される関係を満す。MTとMIの関係において、MTが上式以下においては、バブル安定性、耐ドローダウン性、均一延伸性といった成形特性が劣り好ましくない。

【0016】なお、MTの測定は(株)イテスコ製のマルテンションテスターを使用し、ノズル径2.095mm ϕ 、ノズル長=8mm、流入角=90°、190°Cの温度で、押出速度0.716cc/m in、引き取速度10m/m in、エアギャップ40cmの条件で行なつた。なお、上述したMIの測定、FRの測定及びMTの測定に際しては、あらかじめエチレン系共重合体に2,6-ジ-tert-ブチルパラクレゾールを0.1重量部配合した。

【0017】本発明により製造されるエチレン系共重合体の分子量分布はGPCで測定したMw/Mnが2ないし5、好ましくは2.5ないし5の範囲である。なおGPCの測定はMILLIPORE社製150C型の装置を使用し、溶媒にオルソジクロベンゼンを用い、135°Cで測定した。

【0018】本発明により製造されるエチレン系共重合体をクロス分別法によって測定される溶出曲線の最大ピーク位置の温度(T_{max})と密度(d)の関係が

$T_{max} < 800d - 658$

の式で示される関係を満すことが好ましい。このように、本発明により製造されるエチレン系共重合体は、上式の関係より、組成分布が狭いので、透明性、ヒートシール性、ホットタック性等にすぐれる。

【0019】なお、クロス分別法による測定は三菱油化製CFC-T-102Lを使用して、溶媒にオルソジク

ロベンゼンを用い、流速；1ml/分、降温速度；1°C/分、昇温速度；1°C/分、カラムサイズ；0.46cm ϕ × 15cm、充填剤；ガラスピーズ、検出器；赤外検出器、測定波数；3.42μm、試料濃度；1mg/ml、注入量；500μlの条件下、具体的にはカラム内に試料溶液を135°Cで導入し、1°C/分で40°Cまで除冷してポリマーを充填剤に吸着させた後、カラム温度を昇温しながら各温度で溶出したポリマー濃度を赤外検出器で検出した。ここで、主溶出ピークの温度をT_(max)と定めた。

【0020】次に、以上述べてきた特性を有するエチレン系共重合体の製造方法について説明する。本発明の触媒に用いられるメタロセン化合物すなわち[A]成分の例は、上記一般式[1]もしくは[2]で表される化合物である。上記一般式[1]又は[2]中、各C₅R¹₅は同一でも異なっていてもよいシクロペントジエニル基または置換シクロペントジエニル基である。ここでR¹は同一または異なっていてもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、2個のR¹がシクロペントジエニル環の隣接する2個の炭素原子に存在し、互いに結合してC₄～C₆環を形成し、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル基等となつてもよい。これらのうち、水素、メチル基、及び2個のR¹が互いに結合してインデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル基を形成した炭化水素基が好ましい。特に、水素、メチル基が好ましい。R²は同一または異なっていてもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン置換基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、SO₂R⁵基、NR⁶基またはPO_nR⁷₃基であり、ここでR⁵、R⁶、R⁷は同一または異なるっていてもよい水素、フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エ

7

チル、プロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン置換基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基であり、特に水素、塩素、メチル基が好ましい。また1は0、1、2または3であり、mは0、1、2または3であり、nは0、1、2または3であり、 $S O_1 R^5$ 基としては、例えばメチルメルカプト基、エチルメルカプト基、チオフェニル基、メチルスルホン基、メチルスルホキシド基、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、ベンゼンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、ペントフルオロベンゼンスルホナト基等であり、 $O R^3$ は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ基等であり、 $N R^6$ 基としては例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基等であり、 $P O_n R^7$ 基としては、トリメチルfosfin基、トリフェニルfosfin基等である。

【0021】また一般式 [1] および [2]において、
 p, q, r, s, t, u, x, y は次式を満す整数である。

【数4】 $p \geq 1$, $q \geq 0$, $r \geq 0$, $s \geq 0$, $u \geq 1$
 式 [1] の場合は $p + q + r = t$ 、式 [2] の場合は $p + q + r = t - x$ 、 $x = u \times y$ であり、 t は金属Mの価数である。

【0022】特に、 $p=1$, $q=1$, $r=2$, $t=4$, $u=1$, $x=1$, $y=1$ が好ましい。Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの長周期表の第4, 5, 6族の金属であり、特に、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。 R^3 はテトラヒドロフラン等Mに配位する中性の配位子であり、 R^4 は、テトラフェニルボレート、テトラ(p-トリル)ボレート、カルバドデカボレート、ジカルバウンデカボレート等の上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。

【0023】上述のメタロセン系遷移金属化合物化合物は、具体的には、ジルコニウムを例にとれば、式〔1〕に相当するものとしては、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム二水素化物、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム二水素化物、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（エチルテトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（イ

エニル) ジルコニウムジメチル、テトラメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、エチルテトラメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、インデニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、インデニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、トリメチルシリルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウム二水素化物、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、トリフルオロメチルシクロペンタジエニル (シクロペンタジエニル)

【0025】ジルコニウム二水素化物、ビス（シクロペ
ンタジエニル）（トリメチルシリル）（メチル）ジルコ
ニウム、ビス（シクロペントジエニル）（トリフェニル
シリル）（メチル）ジルコニウム、ビス（シクロペント
ジエニル）〔トリス（トリメチルシリル）シリル〕（メ
チル）ジルコニウム、ビス（シクロペントジエニル）
〔ビス（メチルシリル）シリル〕ジルコニウム、ビス
（シクロペントジエニル）（トリメチルシリル）（トリ
メチルシリルメチル）ジルコニウム、ビス（シクロペ
ントジエニル）（トリメチルシリル）（ベンジル）ジルコ
ニウム、シクロペントジエニルジルコニウムトリクロラ
イド、ビス（シクロペントジエニル）ジルコニウムビス
（メタンスルホナト）、ビス（シクロペントジエニル）
ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス
（シクロペントジエニル）ジルコニウムビス（トリフル
オロメタンスルホナト）、ビス（シクロペントジエニ
ル）ジルコニウムトリフルオロメタンスルホナトクロラ
イド、ビス（シクロペントジエニル）

【0026】ジルコニウムビス(ベンゼンスルホナト)、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(ペニタルオロベンゼンスルホナト)、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウムベンゼンスルホナトクロライド、ビス(シクロペニタジエニル)ジルコニウム(エトキシ)トリフルオロメタンスルホナト、ビス(テトラメチルシクロペニタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)等である。

【0027】また、一般式 [2] に相当するものとしては、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム

タジエニル) ジルコニウム (メタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (p-トルエンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (トリフルオロメタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ベンゼンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム (ペンタフルオロベンゼンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム (トリフルオロメタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体、ビス (インデニル) ジルコニウム (トリフルオロメタンスルホナト) (テトラフェニルボレート) テトラヒドロフラン錯体等である。

【0031】また、チタニウム化合物、ハフニウム化合物等の他の第4, 5, 6族金属化合物についても、上記と同様の化合物が挙げられる。更にこれらの化合物の混合物を用いてもよい。本発明において、【B】成分として粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いる。粘土は通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物の例は天然産のものに限らず、人工合成物も好適に使用できる。【B】成分として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型等の層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物等を例示することができる。

【0032】【B】成分の具体例としては、粘土または粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。イオン交換性層状化合物の具体例としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0033】【B】成分としては、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特に0.3~5cc/gのものが好ましい。ここで、

細孔容積の測定は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~30000Åの範囲で測定される。本実施例では(株)島津製作所の「Autopore 9200」を用いて測定した。なお、【B】成分として、半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以下の化合物を用いた場合には、高い重合性が得られ難い傾向がある。

【0034】また、【B】成分としての粘土、粘土鉱物は化学処理を施すことも好ましい。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも用いることができる。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl, Fe, Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0035】イオン交換性を利用して、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることも出来る。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質を導入することをインターフェーションという。インターフェーションするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄等の陽イオン性無機化合物、Ti(OR)₄、Zr(OR)₄、PO(OR)₃、B(OR)₃ [Rは炭化水素基など] 等の金属アルコート、[Al₁₃O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OCOCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等があげられる。これらの化合物は、單一で用いても、また2種以上共存させて用いてもよい。また、これらの化合物をインターフェーションする際に、Si(OR)₄、Al(OR)₃、Ge(OR)₄等の金属アルコート等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターフェーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等があげられる。

【0036】【B】成分はそのまま用いてもよいし、ボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いても良い。さらに、単独で用いても、上記固体の2種以上を混合して用いても良い。【B】成分として、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましくは、モンモリロナイトである。

【0037】また、本発明において【C】成分として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルア

ルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムメトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ含有アルキルアルミニウム、メチルアルミノキサン等のアルミノキサン等であり、この内特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0038】〔A〕成分、〔B〕成分及び〔C〕成分から重合触媒を得るための接触方法については、〔B〕成分が粘土もしくは粘土鉱物の場合には、〔A〕成分中の遷移金属と粘土もしくは粘土鉱物中の水酸基および〔C〕成分有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0.1~100000:0.1~10000000になるように、特に1:0.5~10000:0.5~1000000で接触反応させるのが好ましい。

【0039】また、〔B〕成分が、粘土または粘土鉱物以外の場合には、〔A〕成分中の遷移金属と〔C〕成分中のアルミニウムとの重量比が、〔B〕成分1gあたり、0.00001~1(g):0.001~100(g)となるように接触させるのが好ましい。接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20°C~溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。

【0040】更に、本発明において、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物〔D〕としては、〔C〕成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移金属対〔D〕成分中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。触媒各成分の接触順序は特に限定されないが、以下のような接触順序で接触させることができる。

- ①〔A〕成分と〔B〕成分を接触させた後に〔C〕成分を添加する。
- ②〔A〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔B〕成分を添加する。
- ③〔B〕成分と〔C〕成分を接触させた後に〔A〕成分を添加する。

そのほか、三成分を同時に接触添加してもよい。触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機化合物の固体を共存させ、あるいは接触させてもよい。

【0042】上記のような成分〔A〕、〔B〕及び〔C〕及び必要に応じて〔D〕の存在下にオレフィンを前重合してもよい。前重合温度は-50~100°Cであり、前重合時間は0.1~100時間、好ましくは0.1~50時間程度である。この前重合時に必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、〔C〕成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移

金属対〔D〕成分中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0043】前重合に用いられるオレフィンは、重合時に用いられるオレフィンが好ましいが、他のオレフィンを用いてもよい。また、オレフィンを混合して用いることもできる。前重合によって生成させる重合体量は、〔B〕成分1gあたり0.001~1000g、好ましくは0.1~300gの範囲である。

【0044】前重合時に用いられる溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等、あるいは、これらの混合物等である。このようして得られた触媒は、洗浄せずに用いてもよく、また洗浄した後に用いてもよい。

【0045】上記の様なオレフィンが前重合されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、〔C〕成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分〔A〕中の遷移金属対有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0046】重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等の不活性炭化水素や液化α-オレフィン等の溶媒存在下、あるいは不存在下に行われる。温度は、-50°C~250°Cであり、好ましくは30°C~250°Cであり、圧力は特に制限されないが、好ましくは、常圧~約2000kg·f/cm²の範囲である。

【0047】また、重合系内に分子量調節剤として水素を存在させてもよい。また、重合温度、分子量調節剤の濃度等をかえて多段階で重合させてもよい。以上述べてきたように、本発明のエチレン系共重合体の製造方法によれば、遷移金属成分に高価な架橋構造を持つ化合物を配位子とする遷移金属化合物を使用する必要もなく、さらに有機金属成分においても、高価なアルミノキサンを使用する必要がないので、経済的に安価な方法でエチレン系共重合体を製造することができる。

【0048】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例によって制約を受けるものではない。また、第1図は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しないかぎりフローチャート図によって制約を受けるものではない。

【0049】(実施例-1)

(1) 触媒成分の調製

300ml丸底フラスコに、市販のモンモリロナイト(Aldrich社製Montmorillonite K10; 以下同様) 4.0gを採取し、フラスコ内を

充分窒素置換した後、トルエン40mlを添加しスラリーとした。別途、300ml丸底フラスコにトリエチアルミニウム36.25mmolをトルエン36.3mlに溶解した。次に攪拌下前に調製したモンモリロナイトスラリーを全量、40°C、10分間で添加した。さらに40°Cで1時間攪拌した。次いで20μmol/mlのビスシクロペンタジエニルジルコニウムクロライドのトルエン溶液を16ml添加し、25°Cで1時間攪拌し、触媒成分スラリーとした。

【0050】(2)重合

充分に乾燥、窒素置換した内容量2lのオートクレーブにノルマルヘキサンを所定量導入し、次いで(1)で調製した触媒成分をZr原子換算で2.5μmol仕込んだ。次にブテンー1を所定量導入した後70°Cに昇温した。70°Cに昇温後、微量の水素とエチレンとの混合ガスを導入し、全圧25.5kg/cm²した。その後混合ガスを補給し、全圧25.5kg/cm²に保ち、70°Cで2時間共重合を行なった。

【0051】重合はエタノール20mlを圧入し停止した後、共重合体スラリーを乾燥した。得られた結果を表-1に示した。また図-2にMTとMIの関係を示す。前記条件d)を満たすものであった。更に、T_{max}はT_{max} < 800d-658の関係を満たすものであった。

【0052】(実施例-2および3)実施例-1の重合において水素の添加量を変更した以外は同様に行なった。重合条件および結果を表-1に示す。また、図-2にMTとMIの関係を示すように、前記条件d)を満足する。更に、T_{max}はT_{max} < 800d-658の関係を満たすものであった。

【0053】(実施例-4~5)実施例-1の重合においてブテンー1の濃度を変更した以外は同様に行なった。重合条件および結果を表-1に示す。また、図-2にMTとMIの関係を示すように、前記条件d)を満足する。更に、T_{max}はT_{max} < 800d-658の関係を満たすものであった。

【0054】(比較例1)

(1)触媒の調製

0.2μmolのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドを室温で15mlのトルエンに溶解させ、窒素雰囲気下、メチルアルミノキサン(分子量1232;東ソー・アクゾ製)A1原子換算で2mmolのトルエン溶液と30分間予備接触させた。

【0055】(2)エチレン-ブテンー1共重合

精製窒素で充分置換された2lの誘導攪拌式オートクレーブに窒素気流下、室温でノルマルヘキサン740ml

1、(1)で調製した触媒全量を添加した。次に70°Cに昇温した後、全圧が25kg/cm²、ガス相のブテンー1/エチレンが8.3mol%、H₂/エチレンが0.028mol%となるようにエチレンとブテンー1、水素を導入し、2時間重合を行なった。その後、エチレンとブテンー1、水素の供給をやめ、エタノールを導入して重合を停止し、オートクレーブ内部のガスをページし、粉末の共重合体110gを得た。この共重合体のMIは0.15g/10分、FRは13、密度は0.913g/cm³であった。また、MTは6.9gで図-2に示すように前記条件d)を満足せず、T_{max}は78°CでT_{max} > 800d-658であった。

【0056】(比較例2)

(1)触媒の調製

充分窒素置換した200ml丸底フラスコにシリカ(富士デビソンMSID951;窒素気流下で700°C、6hr焼成)1.3g、トルエン20mlを添加し、攪拌する。そこへトリイソブチルアルミニウム4.5mmolのトルエン溶液を加え、室温で30分攪拌した。次にメチルアルミノキサン(分子量1232;東ソー・アクゾ製)A1原子換算で7.8mmolのトルエン溶液を添加し、室温で30分間攪拌した後、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド0.21mmolのトルエン溶液を加え、30分間、室温で攪拌した。さらにノルマルヘキサン50mlを加え、常圧のエチレンガスを連続的に供給して30°Cで4時間前重合を行なった。前重合終了後、上ずみ液を除去し、ノルマルヘキサン200mlで熱洗浄(60°C)を3回、さらにノルマルヘキサン200mlで洗浄(室温)を3回行なった。この結果、シリカ1gに対してポリエチレン17g含有する前重合触媒が得られた。

【0057】(2)エチレン-ブテンー1共重合

比較例1の(2)において、上記(1)で調製した前重合触媒をシリカ換算で0.05g、及びトリイソブチルアルミニウム0.7mmolを触媒成分として用い、ブテンー1/エチレンを19.8mol%、H₂/エチレンを0.042mol%に変えた以外は比較例1の(2)と同様にしてエチレン-ブテンー1共重合を行なった結果、227gの共重合体を得た。このもののMIは0.87g/10分、FRは13、密度は0.911g/cm³であった。また、MTは3.3gで図-2に示すように前記d)の条件を満たさず、T_{max}は72°CでT_{max} > 800d-658であった。

【0058】

【表1】

表-1

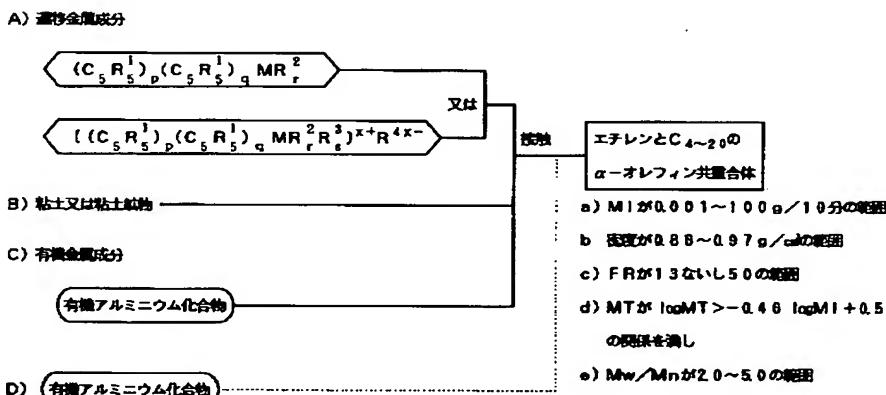
	川ガバサン 導入量 (ℓ)	ブテン-1 導入量 (mℓ)	気相中の ブテン-1 濃度 (mol%)	気相中の H ₂ 濃度 (mol%)	M1	FR	密度 (g/cm ³)	MT	T _m (°C)	Mw / Mn	ポリマー 収量 (g)
実施例-1	740	160	7.5	0.029	0.40	20	0.921	7.6	74	2.9	147
" - 2	740	160	7.4	0.041	20	14	0.922	3.5	74	2.9	98
" - 3	740	160	7.5	0.052	3.1	15	0.924	2.9	77	2.9	89
" - 4	610	290	16.1	0.030	0.51	19	0.908	6.6	61	2.9	80
" - 5	800	100	4.9	0.031	0.37	23	0.927	7.7	80	2.9	81
比較例-1	740	160	8.3	0.028	0.15	13	0.913	6.9	78	2.0	110
" - 2	740	160	10.5	0.025	0.87	13	0.911	3.3	72	2.3	277

【0059】

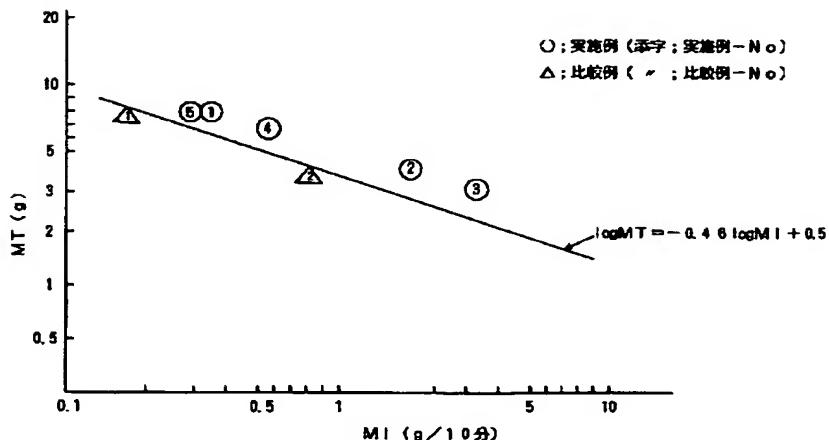
【発明の効果】本発明の方法によれば、溶融張力に優

れ、かつ組成分布が狭いエチレン系共重合体を経済的に有利に製造できるため、工業的に極めて有用である。

【図1】



【図2】



【手続補正書】**【提出日】**平成6年6月27日**【手続補正1】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**図面の簡単な説明**【補正方法】**追加**【補正内容】****【図面の簡単な説明】****【図1】**本発明方法に用いられる触媒のフローチャート

図である。

【図2】本願実施例及び比較例におけるエチレン系共重合体のM1とMTの関係を示す図である。**【符号の説明】**

○ 図2における実施例のデータ位置を表し、中の数字は実施例番号を表わす。

△ 図2における比較例のデータ位置を表し、中の数字は比較例番号を表わす。

フロントページの続き

(72)発明者 磯部 英二

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内